Ueber einige aromatische O-Phosphine

von Fritz Zimmer

Carl Hinstorff
Buchdruckere
Rostock · 189

Ueber einige

aromatische O-Phosphine.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Grossherzogl. Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Fritz Zimmer

aus

Breslau.

ACAD. LAND. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0080

Einleitung.

Durch Wechselwirkung von Phenol und Phosphortrichlorid erhielt E. Noack,[1] je nachdem er auf 1 Mol. des letzteren ein, zwei oder drei Moleküle frisch dargestelltes Phenol anwendete, folgende 3 Körper:

1) Das Phenylphosphorigsäuredichlorid
$(C_6H_5O)PCl_2$

2) Das Diphenylphosphorigsäuremonochlorid
$(C_6H_5O)_2PCl$ und

3) Den Triphenylphosphorigesäure-ester
$(C_6H_5O)_3P$

Die Reindarstellung der zwei erstgenannten Chloride war, nach den Angaben von E. Noack, mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden; auch war die Ausbeute eine nur geringe. Am leichtesten liess sich jedoch der Triphenylphosphorigsäureester darstellen.

Auf letzteren Körper liess E. Noack eine äquimolekulare Menge durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Broms einwirken, und erhielt das Triphenylphosphorigsäuredibromid $(C_6H_5O)_3PBr_2$ als äusserst leicht zersetzliche, in rechteckigen Tafeln krystallisierende Substanz.

Schon früher hatte A. Michaelis[2] gezeigt, dass das von ihm dargestellte Phosphenylchlorobromid $C_6H_5PCl_2Br_2$ noch ein weiteres Molekül Brom zu addieren imstande wäre, und gelangte so zu dem Phosphenylchlorotetreibromid $C_6H_5PCl_2Br_2Br_2$.

---

[1]) Ann. 218, 86.
[2]) Ann. 181, 300.

Ein Versuch E. Noack's, das Triphenylphosphorigsäuredibromid in ein Tetrabromid überzuführen, misslang. Durch Behandeln dieses leicht veränderlichen Dibromides mit Wasser oder verdünnter Natronlauge erhielt E. Noack das (schon früher in anderer Weise dargestellte) Phenylphosphat $(C_6H_5O)_3PO$. als eine bei 45° C schmelzende, krystallinische Masse:

$$(C_6H_5O)_3PBr_2 + H_2O = (C_6H_5O)_3PO + 2HBr.$$

Von Anschütz und Emery[1] wurden die drei Phenolabkömmlinge des Phosphortrichlorides in ganz analoger Weise erhalten. Dieselben modifizierten das Verfahren nur in der Weise, dass sie die erhaltenen Reaktionsprodukte unter stark vermindertem Druck destillierten, was eine leichtere Reindarstellung und grössere Ausbeute zur Folge hatte.

Sowohl E. Noack, als auch Anschütz und Emery beschreiben diese aromatischen Phosphorverbindungen als farblose, dicke Flüssigkeiten. Die Untersuchungen von Anschütz und Emery erstrecken sich jedoch noch weiter, und beschäftigen sich ferner mit dem Verhalten dieser Substanzen gegen Chlor, Brom und Schwefel.

Eine Addition von Chlor[2] wurde in folgender Weise bewirkt: Auf die Oberfläche der gutgekühlten, absolutätherischen Lösung der betreffenden Phosphorverbindung wurde trocknes Chlorgas geleitet. Das Additionsprodukt schied sich unter starker Erwärmung zunächst in Form gelblicher, öliger Tropfen aus; wurde jedoch in der Kälte bald fest und krystallinisch.

Es wurden so folgende drei Chloride als äusserst leicht zersetzliche, nur in der Kälte beständige, feste Substanzen erhalten:

1) Das Phenylphosphorigsäuretetrachlorid

$C_6H_5OPCl_4$

---

[1]) Ann. 253, 109.

[2]) Ann. 253, 109.

2) Das Diphenylphosphorigsäuretrichlorid
$(C_6H_5O)_2PCl_3$ und
3) Das Triphenylphosphorigsäuredichlorid
$(C_6H_5O)_3PCl_2$

In analoger Weise stellten Anschütz und Emery aus dem Mono- und Diphenylphosphorigsäurechlorid die entsprechenden Brom-Additionsprodukte[1], wie folgt, dar. Mittelst eines Kohlensäurestromes wurde auf die Oberfläche der in gutgekühlter, absolut-ätherischer Lösung befindlichen Chloride durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetes Brom in Dampfform geleitet.

Das Phenylphosphorsäuredichloriddibromid
$(C_6H_5O)PCl_2Br_2$ und
Das Diphenylphosphorsäuremonochloriddibromid
$(C_6H_5O)_2PClBr_2$
schieden sich als, analog den Chloradditionsprodukten, nur in der Kälte beständige, sehr leicht zersetzliche Substanzen aus der ätherischen Flüssigkeit ab.

Ferner gelang es Anschütz und Emery an alle 3 Phenolabkömmlinge des Phosphortrichlorids Schwefel[2]) zu addieren, indem sie äquimolekulare Mengen der betreffenden Phosphorverbindung und Schwefel (als Schwefelblumen) successive von 120°—190° C im Schiessrohr erhitzten. Erst bei letzterer Temperatur trat Addition ein, während bei niederer Temperatur sich der Schwefel in dem heissen Reaktionsgemisch nur löste, und beim Erkalten desselben wieder ausfiel. Die Sulfide wurden zur Reindarstellung der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Das Phenylthiophosphorsäuredichlorid $(C_6H_5O)PCl_2S$ ist eine unter 11 mm Druck bei 119°—120° C siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit; während sowohl das Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid $(C_6H_5O)_2PClS$, als auch der Thiophosphorsäuretriphenyläther $(C_6H_5O)_3PS$

[1]) Ann. 253, 113.
[2]) Ann. 253, 115.

nach der Vakuumdestillation krystallinisch erstarrten; der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 63°—64° C, der des letzteren bei 49°—50° C. Die oben teilweise erwähnten, von E. Noack erhaltenen aromatischen Phosphorverbindungen weisen mit den von A. Michaelis dargestellten eine interessante Isomerie[1] auf, die sich aber schon, aus der Art der Synthese, einfach so erklärt, dass bei den von E. Noack erhaltenen Verbindungen das Alphyl C_6H_5 durch Vermittlung von Sauerstoff an das Phosphoratom gebunden ist, während in den von A. Michaelis dargestellten Körpern die Phenylgruppe mit dem Phosphoratom in direkter Bindung steht. Schon das Verhalten dieser Verbindungen gegen Wasser giebt einen Aufschluss über die wahre Constitution dieser beiden verschiedenen Körperklassen.

Nach einem Vorschlag von A. Michaelis[2] werden organische Phosphorverbindungen, in denen Alkyle durch Vermittlung von Sauerstoff an das Phosphoratom gebunden sind, als O-Phosphine resp. O-Oxyphosphine bezeichnet, je nachdem sich dieselben vom Phosphortrichlorid PCl_3 oder vom Phosphoroxychlorid $POCl_3$ ableiten.

Von A. Michaelis und dessen Schülern sind solche O-Phosphine durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenole in beträchtlicher Menge dargestellt, und vor allem auf ihre Additionsfähigkeit von Halogen, Schwefel, Sauerstoff u. s. w. näher untersucht worden.

Von ganz besonderem Interesse ist jedoch das von A. Michaelis und dessen Schülern genau untersuchte Verhalten tertiärer O-Phosphine gegen Halogenalkyl, sowie die Spaltung der resultierenden Phosphoniumverbindungen mit kalter, verdünnter Natronlauge.

So gelang es Kähne[3] durch Erhitzen des Phenol-O-phosphins $(C_6H_5O)_3P$, sowie der entsprechenden p.

[1]) Ann. 218, 111 (Tabelle).
[2]) Ber. 27, 2557.
[3]) Dissertation, Rostock 1898.

Kresol- oder m- Kresolverbindung mit Jodmethyl im Wasserbade krystallinische O-Phosphoniumverbindungen, wie z. B. ein Triphenolmethyl- O-phosphoniumjodid

$$(C_6H_5O)_3P\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

zu erhalten, das mit Wasser, bezw. Feuchtigkeit allmählich, mit kalter, verdünnter Natronlauge jedoch sofort in Jodwasserstoffsäure, Phenol und den Methylphosphinsäure-Phenolester

$$CH_3P\begin{matrix}=O\\=(OC_6H_5)_2\end{matrix}$$

gespalten wurde:

$$(C_6H_5O)_2P\begin{matrix}OC_2H_5 & H\\ CH_3 & J\end{matrix} + O = HJ + C_6H_5OH + CH_3-P\begin{matrix}=O\\=(OC_6H_5)_2\end{matrix}.$$

Ferner konstatierte Kähne, dass Jodäthyl bei weitem träger einwirkt.

Er konnte weder ein Triphenoläthyl-O-phosphoniumjodid, noch einen entsprechenden Aethylphosphinsäure-Phenolester in völlig reiner Form erhalten.

Auch gelang es Kähne an das Phenol-O-phosphin $(C_6H_5O)_3P$ Benzylchlorid zu addieren, indem er äquimolekulare Mengen beider Substanzen im Schiessrohr auf 175° C erhitzte. Er erhielt so das Triphenolbenzyl-O-phosphoniumchlorid

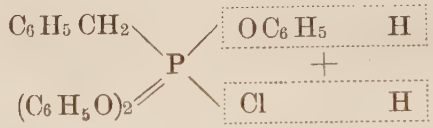
$$(C_6H_5O)_3\equiv P\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl\end{matrix}$$

als dickes, gelbes Oel, das durch Behandeln mit Natronlauge sich analog dem Triphenolmethyl-O-phosphoniumjodid

verhielt, d. h. in Chlorwasserstoffsäure, Phenol und den krystallisierten Benzylphosphinsäurephenolester

$$C_6H_5CH_2P \begin{matrix} =O \\ =(OC_6H_5)_2 \end{matrix}$$

gespalten wurde:



$$= C_6H_5CH_2P \begin{matrix} =O \\ =(OC_6H_5)_2 \end{matrix} + HCl + C_6H_5OH$$

Jedamski[1] gelangte durch successiven Ersatz der Chloratome in Phosphortrichlorid gegen Pseudocumenolreste zu einem tertiären Pseudocumenol-O-phosphin $(C_6H_2(CH_3)_3O)_3P$, das beim Erhitzen mit Jodmethyl im Wasserbade eine dickflüssige, nicht krystallinische O-Phosphoniumverbindung

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_3P\begin{matrix}CH_3 \\ J\end{matrix}$$

gab.

Auch diese lieferte durch Spaltung mit wässrigem Alkali (NaOH) Jodwasserstoffsäure, Pseudocumenol und den aus Aether schön krystallisierenden Methylphosphinsäure-Pseudocumenolester

$$CH_3P \begin{matrix} =O \\ =OC_6H_2(CH_3)_3)_2 \end{matrix}$$

Rocholl[2] erhielt durch Erhitzen 1. Moleküls Phosphortrichlorid mit 3 Molekülen p- Chlorphenol auf 150° C im Oelbade das p- Chlorphenol-O-phosphin $(p.C_6H_4ClO)_3P$ als farblose krystallinische Masse. Auch dieses tertiäre

[1]) Dissertation, Rostock 1897.

[2]) Ber: 31, 1053.

O-phosphin verband sich leicht zu dem festen p-Chlorphenolmethyl-O-phosphoniumjodid

$$(p.\,C_6H_4ClO)_3 \equiv P\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

das durch Zersetzung mit kalter, verdünnter Natronlauge den flüssigen Methylphosphinsäure-p-Chlorphenolester

$$CH_3P\begin{matrix}=O\\=OC_6H_4Cl)_2\end{matrix}$$

lieferte.

Die Untersuchungen über das Verhalten tertiärer O-Phosphine gegen Halogenalkyl, sowie die Spaltung der resultierenden O-Phosphoniumverbindungen mit wässrigem Alkali berechtigt wohl zu der Annahme, dass diese Reaktion eine allgemeine ist.

Nach den Erfahrungen von E. Noack, Anschütz, und Emery, Kähne, Jedamski und Rocholl (s. o.) war es nun interessant, auch das Verhalten von Chlorphosphinen gegen einwertige Phenole genauer zu studieren.

Das erste aromatische Phosphin, das Phosphenylchlorid, $C_6H_5PCl_2$ wurde im Jahre 1876 durch A. Michaelis[1] bekannt, während organische Phosphorverdindungen der aliphatischen Reihe schon vorher von A. W. Hofmann, Thénard u. A. beschrieben worden waren. Später wurden von A. Michaelis und dessen Schülern das o. m. p. Tolylchlorphosphin[2], verschiedene Xylylchlorphosphine[3] und weitere Homologe erhalten.

Zur Darstellung solcher aromatischer Phosphine wurden im allgemeinen folgende 3 Methoden angewandt.

I. Ein dampfförmiges Gemisch von Benzol und Phosphortrichlorid wurde durch ein heisses, mit Bimmsteinstücken angefülltes Porzellanrohr unter Anwendung eines von A. Michaelis angegebenen Apparates geleitet. Es lässt sich jedoch nur so das Phosphenylchlorid rein erhalten.

---

[1]) Ann. 181, 280.
[2]) Ann. 212, 303.
[3]) Ann. 293, 313.

Zur Darstellung der Homologen des letzteren war diese Methode, nach den Untersuchungen von A. Michaelis und Lange[1], nicht geeignet, denn beim Durchleiten von dampfförmigem Tuluol und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr bildet sich im wesentlichen Stilben und Dibenzyl, während das Chlorphosphin in nur geringer Menge entsteht, und nicht von den gebildeten Kohlenwasserstoffen zu trennen ist.

Die II. Darstellungsweise beruht auf der Einwirkung von aromatischen Quecksilberverbindungen auf Phosphortrichlorid

$$PCl_3 + Hg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} = C_6PCl_2 + C_6H_5HgCl$$

Die Quecksilberverbindung wird mit einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid im zugeschmolzenen Rohr ca. 24 Stunden auf 200°—250° C erhitzt, und dann das überschüssige Phosphortrichlorid abdestilliert. Auf diese Weise wurden von A. Michaelis und seinen Schülern z. B. aus Quecksilberdiphenyl und Phosphortrichlorid das Phosphenylchlorid[2], und aus o. und p-Quecksilberditolyl und Phosphortrichlorid die entsprechenden isomeren Tolylchlorphosphine[3] dargestellt; daneben bildete sich gewöhnlich ein substituiertes Quecksilberchlorid.

Obgleich die Synthese zum gewünschten Ziel führt, giebt sie doch recht geringe Ausbeute, und nimmt, wegen der Darstellung der Quecksilberverbindung, viel Zeit in Anspruch.

Die III., und bei weitem bequemste Darstellungsmethode, die im allgemeinen eine recht günstige Ausbeute liefert, beruht auf der von Friedel-Crafts entdeckten Synthese, und wurde von A. Michaelis und Paneck[4]

[1]) Ber: 8, 1316.
[2]) Ann. 181, 288.
[3]) Ann. 212, 209.
[4]) Ann. 212, 203.

ermittelt. Der betreffende aromatische Kohlenwasserstoff wird ca. 20—30 Stunden mit Phosphortrichlorid, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, im Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Es entsteht hierbei meist eine braungefärbte Flüssigkeit, die sich leicht von der dickflüssigen Aluminiumverbindung durch Schütteln mit Petroläther trennen lässt. Aus der petrolätherischen Lösung lässt sich dann leicht das Phosphin isolieren. Bei Anwendung von Homologen des Benzols entstehen meist Paraverbindungen.

Das Ausgangsprodukt zu meinen Versuchen war das p.Tolylchlorphosphin

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\,(1)\\PCl_2\,(4)\end{matrix}.$$

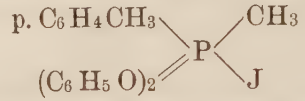
Dieses wurde zunächst in grösserer Menge nach der oben erwähnten, allgemeinen Darstellungsmethode III aus Phosphortrichlorid und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt.

Ebenso wie Noack, Jedamski u. A. die Chloratome im Phosphortrichlorid durch Oxyalkyle vertreten konnten, gelang es mir, in das p-Tolylchlorphosphin einwertige Phenolreste einzuführen. Durch Einwirkung von 1 Mol. p-Tolylchlorphosphin auf 2 Mol. Phenol, m. Kresol resp. p.Chlorphenol erhielt ich folgende 3 p-Tolyldiphenol-O-phosphine:

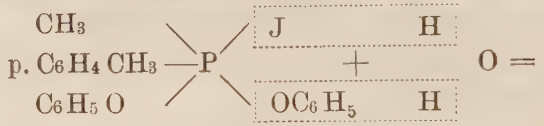
1. p. $C_6H_4CH_3P(OC_6H_5)_2$
2. p. $C_6H_4CH_3P(m\,OC_6H_4CH_3)_2$
3. p. $C_6H_4CH_3P(p.OC_6H_4Cl)_2$

Aber nicht nur die reintertiären O-phosphine sind imstande Halogenalkyl zu addieren, sondern auch die von mir dargestellten p-Tolyldiphenol-O-phosphine gaben sowohl mit Jodmethyl, als auch mit Benzylchlorid leicht zersetzliche p-Tolyl-alkyl-diphenol-O-phosphoniumverbindungen, die durch Behandlung mit kalter, verdünnter Natronlauge in analoger Weise zu entsprechenden p-Tolylalkylphosphinsäure-Phenolestern führten.

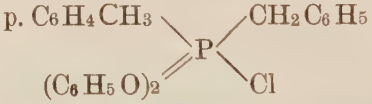
So wurde z. B. das krystallinisch erhaltene p-Tolylmethyldiphenol-O-phosphoniumjodid



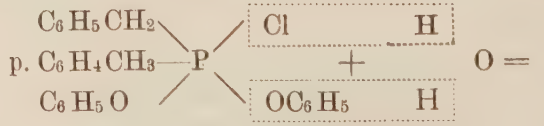
Durch Schütteln mit wässriger, kalter Natronlauge in Jodwasserstoffsäure, Phenol und den festen, krystallisierten p-Tolylmethylphosphinsäure-Phenolester gespalten:

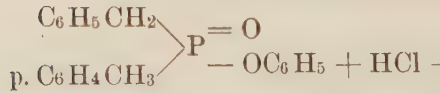


In analoger Weise erlitt das als dickes, rauchendes, nicht krystallinisch erstarrendes Oel erhaltene p-Tolylbenzyldiphenol-O-phosphoniumchlorid



durch Behandeln mit verdünntem Alkali (NaOH) eine Spaltung in Chlorwasserstoffsäure, Phenol und den schön krystallisierten p-Tolylbenzylphosphinsäure-Phenolester:





Auch gegen Elemente wie Schwefel, Chlor und Brom verhielten sich die von mir dargestellten p-Tolyldiphenol-O-phosphine wie rein-tertiäre O-phosphine, indem der dreiwertige Phosphor unter Aufnahme eines Moleküls Schwefel resp. zweier Moleküle Halogen in seine Maximalvalenz d. h. in fünfwertigen Phosphor überging.

Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Tolyldiphenol-O-phosphin und Schwefel (in Form von Schwefelblumen) auf 190° C im Schiessrohr wurde das krystallisierte Sulfid

$$\begin{matrix} p.\,C_6H_4CH_3 \\ (C_6H_5O)_2 \end{matrix} \Big\rangle P = S$$

sehr leicht erhalten, während es, trotz wiederholter Versuche, nicht gelang, die analogen Sulfide des p. Tolyl-di m. Kresol-O-phosphins oder des p-Tolyl-di-p-Chlorphenol-O-phosphins zu erhalten.

Nach der oben erwähnten Methode von Anschütz und Emery wurden die entsprechenden p-Tolyldiphenol-O-phosphin-dichloride resp. dibromide durch Einwirkung von trocknem Halogen auf die in absolut-ätherischer Lösung befindlichen p-Tolyldiphenol-O-phosphine erhalten. Dieselben sind auch, wie die von Anschütz und Emery beschriebenen Halogen-Additionsprodukte, ungemein leicht zersetzliche, gegen Wärme und Feuchtigkeit durchaus unbeständige, nur in der Kälte und in verschlossenen Gefässen unter Aether haltbare Körper.

Ebenso wie E. Noack aus dem Triphenylphosphorigsäuredibromid $(C_6H_5O)_3PBr_2$ durch Zersetzung mit Wasser das Triphenylphosphat $(C_6H_5O)_3PO$ erhielt (s. o.), so gelang es mir, durch vorsichtiges Behandeln meiner p-Tolyl-diphenol-O-phosphin-di halogenide mit Wasser die zwei einwertigen Halogenatome gegen ein zweiwertiges Sauerstoffatom zu ersetzen und so die entsprechenden Phenolester der p-Tolylphosphinsäure zu erhalten, so z. B. den p. Tolylphosphinsäure-Phenolester:

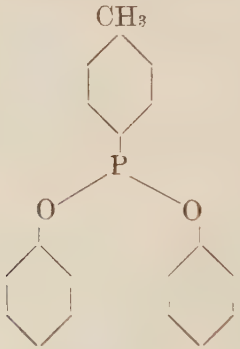
$$\begin{matrix} p.\,C_6H_4CH_3 \\ (C_6H_5O)_2 \end{matrix} \Big\rangle P = Cl_2 + H_2O =$$

$$= p.\,C_6H_4CH_3P \begin{matrix} = O \\ = (OC_6H_5)_2 + 2HCl. \end{matrix}$$

Experimenteller Teil.

I.

p-Tolyl-di Phenol-O-phosphin oder p-Tolylphosphinigsäure-Phenolester.



Zu 1. Mol p-Tolylchlorphosphin[1] (20 gr) wurden in einem Erlenmeyer-Kolben vorsichtig 2 Mol. frisch destilliertes Phenol (20 g) hinzugefügt. Es entstand hierbei eine geringe Temperaturerhöhung, und schon in der Kälte trat unter Aufbrausen eine starke Salzsäureentwicklung ein. Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$p.C_6H_4CH_3P\boxed{Cl_2+2H}OC_6H_5 =$$

$$= p.C_6H_4CH_3P(OC_6H_5)_2 + 2HCl.$$

[1]) Ann. 223, 198.

Um die wasseranziehende Wirkung der gasförmigen Salzsäure aufzuheben wurde der mit dem Erlenmeyer-Kolben verbundene Rückflusskühler mit einem frisch beschickten Chlorcalciumrohr versehen. Die zur Verbindung dienenden Korkstopsen wurden mit Asbestpapier umhüllt, da dieselben, bei Unterlassung dieser Vorsicht, durch die Salzsäure stark angegriffen wurden, und die Flüssigkeit gelb bis braun färbten. Im weiteren Verlauf der Arbeit zeigte es sich, dass ein mässiglanges Kühlerrohr an Stelle des Rückflusskühlers benutzt werden konnte. Nachdem die Gasentwicklung in der Kälte schwächer geworden war, wurde die Flüssigkeit auf einem Asbestteller anfangs mit kleiner Flamme, später stärker, bis zur gleichmässigen Salzsäureentwicklung erhitzt. Nach ca. 3 Stunden wurde dieselbe schwächer, und hörte nach ca. 4—5 Stunden fast gänzlich auf. Während vorher der Kolbeninhalt stark nach Salzsäure roch, machte sich später ein eigenthümlicher Phosphingeruch bemerkbar.

Um das Phosphin rein zu erhalten, wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Ein Versuch, bei normalem Luftdruck zu destillieren, misslang; es trat dabei eine starke Zersetzung ein. Es musste daher im Vakuum fraktioniert werden. Beim Destillieren im entsprechend grossen, starkwandigen Kolben über freier Flamme, im Sandbad oder auf dem Drahtnetz stürzte die Flüssigkeit stets über, und ein annähernd konstanter Siedepunkt war unter diesen Umständen nicht zu beobachten. Auch war das Destillat gelblich gefärbt. Erst durch Anwendung eines nicht zu grossen Graphitbades, das durch eine starke, vorsichtig regulierte Bunsenflamme erhitzt wurde, konnte ein Spritzen und Ueberstürzen der Flüssigkeit vermieden werden. Da das sehr hochsiedende Phosphin sich teilweise am Kolbenhals kondensierte und zurücklief, wurde der über dem Graphitbad befindliche Teil des Kolbens mit einem Asbestmantel umhüllt, der durch einen Kupferdraht zusammengehalten wurde.

Es wurden in der Regel 3 Fraktionen aufgefangen:
die I. Frkt. enthielt reines Phenol;
die II. Frkt. enthielt, neben nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial, etwas substituiertes Phosphin. Sie wurde bei weiteren Operationen wieder verwendet.
u. die III. Frkt., die Hauptmenge erwies sich als der analysenreine Phenolester, dessen Ausbeute im Mittel 25—26 g (aus 20 g p.$C_7H_7PCl_2$) betrug.

Nachdem die lebhafte Destillation vorüber war und das Thermometer plötzlich sehr schnell stieg, wurde unterbrochen, da der letzte Rest des Kolbeninhalts sich unter Ausscheidung von rotem Phosphor zersetzte.

Das p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphin ging unter 19 mm Druck bei 249°—253° C als wasserklare, stark lichtbrechende, glycerinähnliche Flüssigkeit über. — Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol und reduziert alkoholische Sublimatlösung sehr energisch schon in der Kälte. Der Brechungs-Index des Esters beträgt 1,5971. Sein spec. Gewicht ist bei 15° C = 1,1399 g. Nach stundenlangem Stehen in einer Kältemischung (Eis-Kochsalz) und Reiben mit dem Glasstab wurde das Phosphin dickflüssiger und erstarrte schliesslich krystallinisch; bei ca. — 12° C wurde es gleich wieder flüssig.

Eine von dem gelblichgefärbten, noch nicht ganz reinen Ester ausgeführte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung gab Resultate, die von den theoretisch berechneten Zahlen um 0,7 % C nnd 0,5 % H abwichen.

Die Daten der Analysen des reinen, wasserklaren Phosphins sind folgende:

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_7H_7P(OC_6H_5)_2$

0,1203 gr Substanz gaben 0,3259 gr CO_2 und 0,0609 gr H_2O.

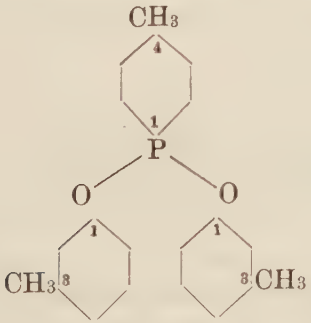
Berechnet:	Gefunden:
C = 74,02 %	C = 73,81 %
H = 5,52 %	H = 5,56 %

Phosphorbestimmung:
von $C_7H_7P(OC_6H_5)_2$
(ausgeführt durch Glühen der Substanz mit Kalk im Sauerstoffstrom)

0,2360 gr Substanz gaben 0,0902 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 10,64 %	P = 10,59 %

p-Tolyl-di. m Kresol-O-phosphin oder der p-Tolylphosphinigsäure.-m. Kresolester.



wurde in analoger Weise wie der Phenolester dargestellt, d. h. durch Einwirkung 1 Mol. p-Tolylchlorphosphin (20 gr) auf 2 Mol. reines m. Kresol (27 gr). Der Prozess vollzieht sich nach der Gleichung:

$$p.C_6H_4CH_3PCl_2 + 2\,mC_6H_4CH_3OH = 2\,HCl + p.C_6H_4CH_3P(mC_6H_4CH_3O)_2$$

Der Ester ist eine bei 262°—266° C unter 25 mm Druck (oder bei 252°—256° C unter 10 mm Druck) siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Der Brechungsindex des Phosphins beträgt 1,5911. Das spec. Gewicht ist bei 17° C = 1,1245 gr. In einer Kältemischung (Eis-Kochsalz) wird, nach stundenlangem Stehen, auch dieser Ester fest, schmilzt aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder zu einem klaren Oel. Er löst sich in Alkohol, Aether und Benzol: schon in der Kälte reduziert er alkoholische Quecksilberchloridlösung zu Calomel.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_7H_7P(OC_6H_4CH_3)_2$

0,1503 gr Substanz gaben 0,4110 gr CO_2 und 0,0873 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,00 %	C = 74,58 %
H = 6,25 %	H = 6,45 %

Phosphorbestimmung:
von $C_7H_7P(OC_6H_4CH_3)_2$

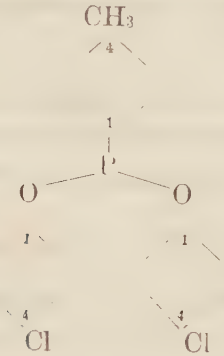
(durch Glühen des Körpers mit Kalk im Sauerstoffstrom ausgeführt)

0,3537 gr Substanz gaben 0,1197 gr Magnesiumpyrophosphat:

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,19 %	P = 9,37 %

Aus 20 gr p-Tolylchlorphosphin wurden im Mittel 27—30 gr p-Tolyl-di m. Kresol-O-phosphin erhalten.

p-Tolyl-di-p-Chlorphenol-O-phosphin oder der p-Tolylphosphinigsäure-p-Chlorphenolester.



Dieser Ester wurde erhalten durch Einwirkung 1. Mol. p-Tolylchlorphosphin (20 gr) auf 2 Mol. reinstes p-Chlorphenol (28 gr). Die Reaktion verläuft, wie folgt:

$$p.C_6H_4CH_3PCl_2 + 2\,p.HOC_6H_4Cl =$$
$$= 2HCl \mid p.C_6H_4CH_3P(p.OC_6H_4Cl)_2$$

Der Ester ging bei 7 mm Druck zwischen 250 °—253 ° C (oder bei 22 mm Druck zwischen 285 °—289 ° C) als wasserklares, dickes Oel über.

Die Ausbeute betrug im Mittel 33—36 gr (aus 20 gr $C_7H_7PCl_2$).

Schon während der Destillation im Vakuum erstarrte der Körper teilweise in dem gekühlten Abflussrohr des Siedekolbens. Um den Ester völlig zum Erstarren zu bringen, wurden ca. 5 gr in einem gut verschlossenen Reagenzglas (bei einer durchschnittlichen Tagestemperatur von 0 ° bis 1 ° C ins Freie gestellt. Nach ca. 2—3 Tagen schieden sich aus dem Oel glitzernde Nädelchen aus, deren Menge sich durch Reiben mit dem Glasstab noch vermehrte. Beim Umgiessen dieses halbfesten Oels in ein anderes Gefäss erstarrte der Ester seiner ganzen Masse nach zu einer schneeweissen, krystallinischen Masse. Er zeigte also sehr schön die Erscheinung der Ueberschmelzung. Beim Abdrücken auf Thonplatten und Fliesspapier ging ein nicht

geringer Teil des sich leicht verflüssigenden Körpers durch Einsaugen verloren. Der zurückbleibende, völlig trockne Ester wurde zu einer Chlorbestimmung verwendet.

Chlorbestimmung:
von $C_7H_7P(OC_6H_4Cl)_2$

0,1406 gr Substanz gaben 0,1066 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,83 %	Cl = 18,64 %

Der feste Ester löst sich schwer in kaltem, absolutem Alkohol und krystallisiert aus diesem in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, die an der Luft zu farblosen Oeltropfen zerfliessen, sich im stark evakuierten Exsikkator jedoch längere Zeit halten. Der Schmelzpunkt dieses leicht zerfliesslichen Körpers liegt bei 38,5—40° C. Ein Mal geschmolzen, geht er nur sehr schwer wieder in die feste Form über. Er reduziert alkoholische Sublimatlösung sehr energisch schon in der Kälte und löst sich leicht in Aether und Benzol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_7H_7P(OC_6H_4Cl)_2$ als Flüssigkeit.

0,1023 gr Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2266 gr CO_2 und 0,0378 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,63 %	C = 60,41 %
H = 3,98 %	H = 4,10 %

Alle 3 p-Tolylphosphinigsäure-Ester besitzen, frisch destilliert, keinen besonderen, oder nur schwachen Geruch; nach längerem Stehen an Licht und Luft färben sie sich allmählich gelblich und weisen dann — infolge von teilweiser Zersetzung und Verseifung durch den Luftwasserdampf — einen unangenehmen, anhaftenden Geruch auf.

Durch häufige Darstellung dieser Phosphine ist von mir festgestellt worden, dass bei Anwendung von 20 gr p. $C_7 H_7 PCl_2$ (mit der berechneten des betreffenden Phenols) die Salzsäure sich im Laufe einiger Stunden am leichtesten und vollkommensten ausbreiten lässt. Bei Anwendung eines grösseren Satzes macht das Verjagen des Chlorwasserstoffgases ziemliche Schwierigkeiten, da es nur unvollkommen geschehen kann. Die noch nicht völlig ausgetriebene Salzsäure bewirkt ausserdem bei der späteren Vakuum-Destillation ein Schwanken des Manometers und macht es nicht selten notwendig, den stets mit Salzsäuredämpfen verunreinigten Ester mehrmals zu destillieren.

Die 3 p-Tolyl-O-Phosphine lassen sich durch Wasser allmählich, durch Alkali sofort unter Abspaltung von Phenol verseifen.

II.

a. Addition von Jodmethyl an obige p-Tolylphosphinigsäureester.

Von der bekannten Thatsache der Additionsfähigkeit von Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor ausgehend, stellten Michaelis und Kähne[1] von den sogenannten Phosphorigsäureestern Alkylhalogen-Additions-Verbindungen dar, durch die sie zu Phosphinsäureestern gelangten. Ich liess daher in analoger Weise sowohl Methyljodid, als auch Benzylchlorid auf die p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphine einwirken und erhielt Phosphoniumverbindungen, die durch Spaltung mit kalter verdünnter Natronlauge ebenfalls zu entsprechenden Phosphinsäureestern führten.

---

[1]) Be: 31, 1048.

p-Tolyl-methyl-di-Phenol-O-Phosphoniumjodid.

$$(p.C_6H_4CH_3)(C_6H_5O)_2P\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

In einem Schiessrohr wurden 25 gr des $p.C_7H_7P(OC_6H_5)_2$ (1. Mol.), unter Vermeidung der Mischung beider Flüssigkeiten, über 12 gr frisch destilliertes Jodmethyl (1 Mol.) geschichtet und das Rohr unter Kühlung so zugeschmolzen, dass sich in der Kapillare kein Jod ausschied. Nach 24stündigem Erhitzen im Wasserbade bildete sich ein rotbraunes, zähes Oel, das in einer Kältemischung zwar härter wurde, aber nicht krystallinisch erstarrte. Ein Teil desselben wurde, um einen eventuellen Ueberschuss von nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial zu lösen, in einer Schale mit absolut wasser- und alkoholfreiem Aether behandelt. Das zähe Oel ging dabei in eine harte, fadenziehende Masse über, in die der Aether nur schwer einzudringen vermochte. Dieselbe wurde daher sehr vorsichtig unter Aether auf dem nur lauwarmen Wasserbade geschmolzen und dann in der Kälte energisch mit einem starken Glasstabe gerieben. Erst nach ca. $1^1/_2$ Stunden bildeten sich, bei häufiger Erneuerung des Aethers, gelbliche Schlüren, und schliesslich erstarrte das Ganze plötzlich zu einem Brei rötlich-gelber Nädelchen, die durch mehrfaches Waschen mit Aether fast weiss wurden. Eine Halogenbestimmung des äusserst leicht zersetzlichen Jodids wurde wie folgt ausgeführt:

Eine gewisse Menge wurde in ein trocknes, gewogenes Stöpselgläschen gebracht, in diesem mit Aether nochmals geschüttelt und der Ueberschuss von Aether im Vakuum (zuletzt unter Erwärmen) entfernt.

Jodbestimmung:
von $C_7H_7(C_6H_5O)_2PCH_3J$
0,2401 gr Substanz gaben 0,2160 gr Jodsilber.

Berechnet:	Gefunden:
J = 28,22 %	J = 28,34 %

(Es sei hierbei besonders hervorgehoben, dass sowohl der zur Anwendung kommende Aether, als auch die Gefässe absolut trocken sein müssen, da jede Spur von Feuchtigkeit sowohl die Darstellung des festen, krystallinischen Phosphoniumjodides, als auch diejenige des daraus resultierenden Phosphinsäureesters verhindert.)

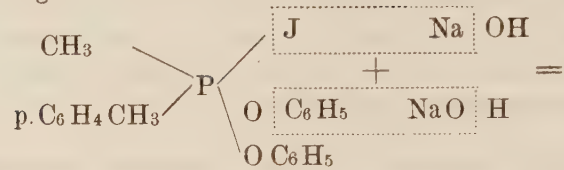
Der Schmelzpunkt dieses ungemein unbeständigen Körpers liegt bei ca. 58^0—60^0 C. Nur ganz kurze Zeit mit Luft in Berührung gebracht, geht er in ein rotbraunes Oel über, das nicht mehr zum Erstarren gebracht werden konnte. In gut verschlossenen Gefässen hält sich das Jodid unter Aether einige Zeit.

p-Tolylmethylphosphinsäure-Phenolester.

$$p.C_6H_4CH_3 \cdot CH_3P \begin{matrix} =O \\ -OC_6H_5. \end{matrix}$$

Die Hauptmenge des Rohrinhalts wurde im Scheidetrichter so lange mit absolutem Aether geschüttelt, bis letzterer sich nur noch schwach gelb färbte. Das in Aether kaum lösliche Phosphoniumjodid fiel als schweres, rotbraunes Oel zu Boden. Der Ueberschuss von Aether wurde abgegossen und ein letzter Rest desselben möglichst rasch im Natron-Kalk-Exsikkator abgesogen. Der Rückstand wurde alsdann mit sehr verdünnter, kalter Natronlauge, unter Vermeidung einer Emulsion, im Scheidetrichter vorsichtig geschüttelt. Das rotbraune Jodid färbte sich dabei allmählich röthlich-gelb, bis schliesslich ein fast farbloses, schweres Oel sich ausschied. Die Phosphoniumverbindung spaltete sich durch Behandlung mit Natronlauge in Phenol, Jodwasserstoffsäure und den p-Tolylmethylphosphinsäure-

Phenolester. Die Abspaltung verlief nach folgender Gleichung:



$$=NaJ + H_2O + C_6H_5ONa + p.C_6H_4CH_3 \cdot CH_3P\begin{matrix}=O\\=OC_6H_5\end{matrix}$$

In der alkalisch-wässerigen Lösung konnten Phenol und Jod qualitativ nachgewiesen werden. Das Oel wurde, bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion, mit Wasser gewaschen, im Scheidetrichter vorsichtig mit Aether aufgenommen, die Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Aether, nach Abfiltrieren des Trockenmittels, verdunstet. Es blieb ein klares, dickes Oel zurück, welches alkoholische Quecksilberchloridlösung auch in der Hitze nicht mehr reduzierte. Dasselbe erstarrte zwar in einer Kältemischung, schmolz aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder. Zur Reindarstellung wurde es der Destillation im Vakuum unterworfen.

Die Hauptmenge ging als klare, ölige Flüssigkeit unter 35 mm Druck bei 235°—240° C über.

Aus dem Oel schieden sich nach 24stündigem Stehen kleine weisse Nädelchen aus, und durch Reiben mit dem Glasstab erstarrte das Ganze zu einer weissen festen Masse. Dieselbe wurde auf Thonscherben abgepresst und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 74—75° C. Sie löste sich leicht in Aether, schwer in kaltem Petroläther. Die aus einem Gemisch beider Lösungsmittel auskrystallisierenden, rein-weissen Nädelchen schmolzen, in völlig trocknem Zustande, bei 80° C. Durch nochmaliges Umkrystallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 85°—86° C und wurde schliesslich bei 87°—88° C konstant. Das durch Schmelzen des festen Esters erhaltene klare Oel erstarrte beim Erkalten sofort wieder zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Der

Ester löste sich ferner in Alkohol und Benzol. Die bei 87°—88° C schmelzenden Nadeln erwiesen sich durch die Analysen als der reine Ester.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_7H_7CH_3POOC_6H_5$.

I. 0,1712 gr Substanz lieferten 0,4273 gr CO_2 und 0,0989 gr H_2O.

II. 0,1090 gr Substanz gaben 0,2710 gr CO_2 und 0,0620 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 68,29 %	C = 68,04 %	= 67,89 %
H = 6,09 %	H = 6,36 %	= 6,33 %

Phosphorbestimmung:
$C_7H_7CH_3POOC_6H_5$
(durch Glühen der Substanz mit Kalk im Sauerstoffstrom)

0,1140 gr Substanz gaben 0,0650 gr Magnesiumphosphat.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,60 %	P = 12,50 %

p-Tolylmethyl-di. m. Kresol-O-phosphoniumjodid.

$$p.C_6H_4CH_3(mC_6H_4CH_3O)_2P\begin{matrix}-CH_3.\\-J.\end{matrix}$$

wurde in analoger Weise dargestellt wie die oben beschriebene Phosphoniumverbindung, indem 30 gr des p-Tolyl-di-m. Kresol-O-phosphins (1 Mol.) mit 13 gr reinem Jodmethyl (1 Mol.) im Wasserbade erhitzt wurden; schon nach ca. 12 Stunden war die Reaktion beendet. Das resultierende, rotbraune, zähe Oel erstarrte schon nach

zweimaligem Waschen mit absolut wasser- und alkoholfreiem Aether zu einem gelblichen Krystallbrei, von dem ein Teil in oben beschriebener Weise analysiert wurde.

Der Schmelzpunkt dieses stark hygroskopischen Jodids lag bei ca. 88°—90° C. Ein Versuch, dasselbe in Alkohol — in dem es sich ziemlich leicht löste — aus seiner Lösung durch Aether krystallinisch zu fällen, misslang, da es sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wieder als rotbraunes Oel abschied.

Jodbestimmung:
von $C_7H_7(C_6H_4CH_3O)_2PCH_3J$.
0,1964 gr Substanz lieferten 0,0988 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 26,56 %	J = 27,13 %

p-Tolylmethylphosphinsäure-m-Kresolester.

$$p.C_6H_4CH_3 \cdot CH_3P \begin{matrix} =O \\ -mOC_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

Wird das p-Tolyl-di-m.Kresol-O-phosphoniumjodid wiederholt mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt, so zersetzt es sich in Jodwasserstoffsäure, m.Kresol und p-Tolylmethylphosphinsäure-m-Kresolester im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ p.C_6H_4CH_3 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} J \\ (mOC_6H_4CH_3) \\ (mOC_6H_4CH_3) \end{matrix} + \begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ p.C_6H_4CH_3 \end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix} =O \\ -mOC_6H_4CH_3 \end{matrix} +$$

$$+ NaJ + C_6H_4CH_3ONa + H_2O.$$

Der Ester setzte sich als helles, schweres Oel in der wässrig-alkalischen Flüssigkeit ab. Aus Letzterer schied sich auf Säurezusatz m. Kresol in Form öliger Tropfen ab; auch konnte Jod qualitativ nachgewiesen werden. Der Kresolester wurde nach dem Waschen mit Wasser mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und verdunstet. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Der reine Ester ging unter 18 mm Druck bei 225° bis 230° C als wasserklare, glyzerinähnliche Flüssigkeit über, die, zwar in einer Kältemischung dickköliger wurde, aber nicht krystallinisch erstarrte. Der Ester löst sich in Aether, Alkohol und Benzol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_6H_4CH_3 \cdot CH_3POOC_6H_4CH_3$

0,1669 gr Substanz lieferten 0,4205 gr CO_2 und 0,1062 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,96 %	C = 68,72 %
H = 6,51 %	H = 7,07 %

p-Tolylmethyl-di-p-Chlorphenol-O-phosphoniumjodid

$$p.C_6H_4CH_3(p.C_6H_4ClO)_2P\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

wurde erhalten durch Erhitzen von 25 gr p.-Tolylphosphinigsäure-p-Chlorphenolester (1 Mol.) mit 10 gr Jodmethyl (1 Mol.) im Wasserbade. Schon nach 15 Stunden war die Einwirkung beendet. Die entstandene, syrupdicke, rotbraune Masse erstarrte jedoch weder beim Schütteln mit wasserfreiem Aether, noch in der Kälte krystallinisch. Ihre Unlöslichkeit und der Umstand, dass aus ihr ein reiner

p-Tholylmethylphosphinsäure-p.Chlorphenolester (s. u.) dargestellt werden konnte, liessen mit Recht darauf schliessen, dass ein Phosphoniumjodid vorlag, das nur nicht krystallinisch und analysenrein erhalten werden konnte.

Das vom Aether befreite Oel wurde mit kalter, verdünnter Natronlauge behandelt und spaltete sich, analog den Phenol- und m.Kresol-O-phosphoniumjodiden, in Jodwasserstoffsäure, p-Chlorphenol und

p-Tolylmethylphosphinsäure-p-Chlorphenolester

$$p.C_6H_4CH_3 \cdot CH_3P \begin{matrix} = O \\ - (p.OC_6H_4Cl) \end{matrix}$$

Derselbe blieb nach dem Verdunsten seiner trocknen ätherischen Lösung als gelbliches Oel zurück. Aus diesem schieden sich in der Kälte feine, gelbe Nädelchen aus, die, auf Thonscherben gebracht, sofort schmolzen. Zur Reindarstellung wurde auch dieser Ester im Vakuum destilliert.

Er geht als farbloses, schweres Oel unter 18 mm Druck bei 250°—254° C (oder unter 15 mm Druck bei 245° bis 248° C) über.

Aus dem Oel schieden sich nach kurzer Zeit glitzernde Nädelchen aus, und nach 2—3 Tagen erstarrte es der ganzen Masse nach zu einem weissen Krystallbrei. Nach dem Abpressen auf Thonplatten schmolz der Ester bei 70° bis 72° C. Aus seiner ätherischen Lösung, mit Petroläther (in dem er sich schwer löst) bis zur beginnenden Trübung versetzt, krystallisierte er in zu Büscheln vereinigten weissen Nädelchen, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Unterkrystallisieren und Trocknen bei 75° bis 76° C konstant wurde. Der Ester löst sich ferner in Benzol und Alkohol.

Kohlenwasserstoffbestimmung
des (noch flüssigen, nicht ganz reinen) $C_7H_7CH_3POOC_6H_4Cl$ lieferte folgende Resultate:

0,1335 gr Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,2899 gr CO_2 und 0,0673 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,89 %	C = 59,17 %
H = 4,99 %	H = 5,54 %

Kohlenwasserstoffbestimmung
des $C_7H_7CH_3POOC_6H_4Cl$
(in fester Form)

0,1085 gr Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,2390 gr CO_2 und 0,0555 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,89 %	C = 60,09 %
H = 4,99 %	H = 5,43 %

Alle 3 p-Tolylmethylphosphinsäure-Phenolester unterscheiden sich von den p-Tolylphosphinigsäure-Phenolestern durch ihre bedeutend grössere Beständigkeit. Sie besitzen selbst beim längeren Stehen an der Luft keinen besonders unangenehmen Geruch; auch reduzieren sie alkoholische Quecksilberchloridlösung selbst in der Hitze nicht.

Um ausser den vorstehenden Analysen einen weiteren Beweis dafür zu erbringen, dass den oben besprochenen Phenolestern auch wirklich die p-Tolylmethylphosphinsäure zu Grunde lag, war es von Interesse, durch Verseifen der Ester zu derselben zu gelangen. Die p-Tolylmethylphosphinsäure ist schon früher von Freundlich[1] aus dem p-Tolyldipiperidinmethylphosphoniumhydroxyd als Silbersalz

[1]) Ber: 31, 1046.

abgeschieden, und aus diesem schliesslich in freier Form erhalten worden.

Verseifen des p-Tolylmethylphosphinsäure-p-Chlorphenolesters.

Da dieser Ester in der grössten Ausbeute erhalten wurde, so wurde derselbe zunächst dazu benutzt, zur gewünschten Säure zu gelangen:

In stark konzentrierter alkoholischer Lösung wurden 5 gr des Esters mit ca. 3,4 gr feingepulverten Aetzkalis ungefähr 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die alkalisch-alkoholische Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbade verdampft und dem zurückbleibenden Oel tropfenweise Salzsäure zugesetzt. Es trat dabei sofort ein intensiver Geruch nach Phenol auf, ein Beweis, dass eine Verseifung stattgehabt hatte.

Das Ganze wurde mehrmals mit Wasser aufgenommen und zur völligen Verjagung der Salzsäure vorsichtig eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt und das ungelöst zurückbleibende Chlorkalium abfiltriert. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung blieb ein bräunliches, stark nach Chlorphenol riechendes Oel zurück. Dieses wurde, zur Trennung vom Chlorphenol, mit wenig Ammoniak aufgenommen und auf dem Wasserbade eingedampft. Der aus gelben Nädelchen bestehende Rückstand wurde mit einer geringen Menge absolutem Aether verrieben und das Ammoniumsalz schnell abgesogen. Die letzten Spuren von Chlorphenol wurden durch wiederholtes Filtrieren der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch ein nasses Faltenfilter entfernt.

Das p-tolylmethylphosphinsaure Ammonium löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisiert aus der bis fast

zur Trockne abgedunsteten wässrigen Lösung in schönen weissen Nädelchen aus.

Durch Versetzen dieses Ammoniumsalzes mit Silbernitrat — beide in stark konzentrierter Lösung — wurde das p-tolylmethylphosphinsaure Silber in Form silberweisser Blättchen erhalten. Dieselben wurden im dunklen Exsikkator auf Thonplatten getrocknet. Eine abgewogene Menge wurde zur Silberbestimmung in salpetersäure-haltigem Wasser gelöst und das Silber mit Salzsäure gefällt.

Silberbestimmung:
von $C_7H_7CH_3POOAg$

0,2168 gr Silbersalz gaben 0,1138 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 38,99 %	Ag = 38,56 %

Aus der Lösung dieses Silbersalzes wurde die freie Säure durch Zusatz von Salzsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses erhalten, das Chlorsilber abfiltriert und die wässrige Lösung zunächst auf dem Wasserbade, dann im Exsikkator eingedunstet. Die Säure bildet schöne, weisse Nädelchen, die nach dem ersten Trocknen den Schmelzpunkt 110°—111° C zeigten; derselbe stieg nach umständlichem Trocknen auf Thonscherben auf 117°—118° C und wurde nach tagelangem Absaugen im Aetzkalkexsikkator bei 119°—120° C konstant. Die Säure löst sich, in völlig trocknem Zustande, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Auch durch Verseifen von Ester-Gemengen wurde dieselbe Phosphinsäure erhalten.

Es ist somit klar bewiesen, dass die von Michaelis und Freundlich dargestellte p-Tolylmethylphosphinsäure mit der obigen Phenolestern zu Grunde liegenden Säure identisch ist.

b. Addition von Benzylchlorid an obige p-Tolylphosphinigsäureester.

p-Tolylbenzyl-di-Phenol-O-Phosphoniumchlorid.

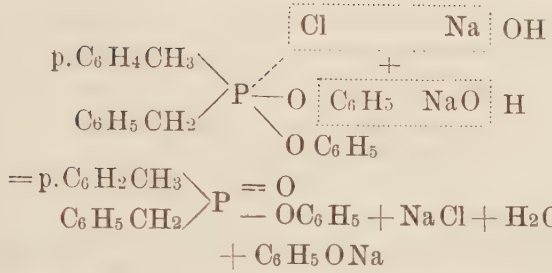
$$p.C_6H_4CH_3(C_6H_5O)_2P\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl\end{matrix}$$

1 Mol. p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphin (15 gr) wurde mit 1 Mol. reinsten Benzylchlorids (6,1 gr) im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, ohne dass eine Einwirkung stattfand. Auch durch successives Erhitzen auf 130° C, 140° C etc. bis 160° C trat keine oder nur geringe Reaktion ein. Erst beim 5—6 Stunden langen Erhitzen auf 170° C zeigte der Rohrinhalt schon äusserlich eine deutliche Veränderung. Es hatte sich ein gelbbraunes, starkrauchendes, zähes Oel gebildet, das sich in wasser- und alkoholfreiem Aether nicht löste. Durch wiederholtes Ausschütteln mit letzterem wurde dasselbe zwar konsistenter, ohne jedoch krystallinisch zu erstarren. Auch in einer Kältemischung wurde das Oel nicht fest. Sein ganzes Verhalten liess jedoch darauf schliessen, dass ein Phosphoniumchlorid vorlag, das sich aber nicht analysenrein erhalten liess. Durch vorsichtiges Schütteln mit kalter, verdünnter Natronlauge im Scheidetrichter zersetzte sich das Chlorid, analog den Methyl-O-phosphoniumjodiden, in Phenol, Chlorwasserstoff und

p-Tolylbenzylphosphinsäure-Phenolester.

$$(p.C_6H_4CH_3)(C_6H_5CH_2)P\begin{matrix}=O\\-OC_6H_5\end{matrix}$$

Sowohl Phenol als auch Chlor konnten in der wässrig-alkalischen Lösung nachgewiesen werden. Die Abspaltung vollzog sich nach der Gleichung:



Der Ester schied sich zunächst als dickes, braungelbes Oel aus der Flüssigkeit ab. Beim Waschen und Schütteln mit Wasser ballte sich dasselbe zu einer schwammartigen Masse zusammen und erstarrte beim Behandeln mit wenig Aether zu einem gelblichen, krystallinischen Pulver. Dieses roch noch stark nach dem sehr zähe anhaftenden Benzylchlorid und gab deutliche Chlorreaktion. (Da sich das Benzylchlorid nur schwer völlig entfernen liess, wurde ein Ueberschuss desselben bei der Darstellung der Phosphoniumchloride später mit Vorteil vermieden.) Dieser Körper hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aether und Trocknen auf Thonscherben den Schmelzpunkt 115° C, erwies sich jedoch als nicht ganz rein, da mehrere von ihm gemachte Verbrennungen einen Mehrgehalt von 1 % bis 1,5 % C ergaben. — Zu seiner völligen Reinigung wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Der Ester wurde in Alkohol gelöst und bis zum Opalisieren mit Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich reinweisse, kleine Kryställchen aus, die nach völligem Trocknen im Vakuum den Schmelzpunkt 119°—120° C besassen und richtige Analysenresultate lieferten. Der Ester löst sich ferner in Benzol und Petroläther.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_7H_7 . C_6H_4CH_3POOC_6H_5$

0,1036 gr Substanz lieferten 0,2839 gr CO_2 und 0,0582 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,54 %	C = 74,71 %
H = 5,93 %	H = 6,17 %

Phosphorbestimmung:
von $C_7H_7 . C_7H_7POOC_6H_5$
(wie oben beschrieben, ausgeführt)

0,2375 gr Substanz lieferten 0,0466 gr Magnesiumpyrophosphat:

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,63 %	P = 10,12 %

p-Tolylbenzyl-di m-Kresol-O-phosphoniumchlorid.

$$p.C_6H_4CH_3(mC_6H_4CH_3O)_2P \begin{matrix} - ClH_2C_6H_5 \\ - Cl \end{matrix}$$

1 Mol. p. Tolylphosphinigsäure-m-Kresolester (15 gr) wurden mit 1 Mol. reinstem Benzylchlorid (6 gr) 5 Stunden im Schiessrohr auf 140°—150° C erhitzt, ohne dass eine Reaktion stattfand. Auch beim Erhitzen auf 160°—165° C trat kaum eine Einwirkung ein. Erst beim 5stündigen Erhitzen auf 170°—175° C bildete sich ein gelbes, an der Luft starkrauchendes Oel, das sich im absoluten Aether nicht löste, ein Beweis, dass eine Phosphoniumverbindung vorlag.

Durch Schütteln derselben mit kalter, verdünnter Natronlauge wurde ein Chloratom, sowie ein m-Kresolrest abgespalten und der

p-Tolylbenzylphosphinsäure-m. Kresolester

$$p.C_6H_4CH_3 . C_6H_5CH_2P \begin{matrix} = O \\ - (mOC_6H_4CH_3) \end{matrix}$$

fiel als schweres Oel zu Boden. Dasselbe wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ge-

waschen und mit wenig Aether vom noch anhaftenden Benzylchlorid befreit, wodurch es konsistenter wurde. Erst nach vorsichtigem Erhitzen unter Wasser auf dem Wasserbade erstarrte beim allmählichen Abkühlen das Oel völlig zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse. Dieselbe schmolz nach dem Abdrücken auf Thonscherben bei 120°—121° C. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser, bis die Lösung zu opalisieren begann, fiel der Ester in schönen, silberglänzenden Nadeln aus, die nach dem Trocknen bei 124°—125° C schmolzen. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 126° C konstant. Der Ester ist ferner in Aether und Benzol leicht löslich. — Der p-Tolylbenzylphosphinsäure-m-Kresolester ist mit dem p-Tolylphosphinigsäure-m-Kresolester (s. o.) isomer; er unterscheidet sich in chemischer Beziehung vor allem von ihm, dass er alkoholische Quecksilberchloridlösung — auch in der Wärme — nicht zu reduzieren vermag.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_6H_4CH_3 . C_6H_5CH_2POOC_6H_4CH_3$

I. 0,2188 gr Substanz gaben 0,6002 gr CO_2 und 0,1325 gr H_2O.

II. 0,1506 gr Substanz gaben 0,4148 gr CO_2 und 0,0903 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 75,00 %	C = 74,86 %	= 75,09 %
H = 6,25 %	H = 6,71 %	= 6,64 %

Phosphorbestimmung:
von $C_6H_4CH_3 . C_6H_5CH_2POOC_6H_4CH_3$

0,2195 gr Substanz lieferten 0,0699 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,19 %	P = 8,88 %

p-Tolylbenzyl-di. p-Chlorphenol-O-phosphoniumchlorid.

$$(p.C_6H_4CH_3)(p.C_6H_4ClO)_2P \begin{matrix} -CH_2C_6H_5 \\ -Cl \end{matrix}$$

wurde erhalten durch Erhitzen von 20 gr p-Tolyl-di-p-Chlorphenol-O-phosphin (1 Mol.) und 7 gr Benzylchlorid (1 Mol.) im Schiessrohr. Durch Versuche wurde festgestellt, dass beim Erhitzen auf 145°—150° C nach 5—6 Stunden die Reaktion beendet war. Es resultierte ein zähes, an der Luft leicht zersetzliches Oel, das sich in absolutem Aether nicht löste. Auch dieses Benzylphosphoniumchlorid konnte nicht krystallinisch und daher nicht analysenrein erhalten werden.

Mit kalter, verdünnter Natronlauge spaltete sich dasselbe in Chlorwasserstoffsäure, p-Chlorphenol und

p-Tolylbenzylphosphinsäure-p-Chlorphenolester.

$$p.C_6H_4CH_3 \,.\, C_6H_5CH_2P \begin{matrix} =O \\ -(p.OC_6H_4Cl) \end{matrix}$$

Dieser schied sich als schweres, gelbes Oel in der wässrig-alkalischen Lösung, in der sowohl Chlorwasserstoff, als auch Chlorphenol nachgewiesen wurden, ab. Beim Waschen mit Wasser und darauf folgendem Schütteln mit Aether wurde der Ester zunächst nicht völlig fest. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb ein nur halb erstarrtes, gelbes Oel zurück, das beim Reiben mit dem Glasstab an Konsistenz zunahm und in einer Kältemischung zu einem Kuchen gelblicher Nadeln erstarrte. Die alkoholische Lösung derselben wurde, zur Reinigung, mit Tierkohle gekocht, wodurch eine farblose Lösung entstand, aus der der Ester in farblosen, weissen Nädelchen auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 130° C und erhöhte sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol und sorgfältiges Trocknen schliesslich auf 139°—140° C. Der Ester löste sich, ausser in Alkohol und Aether, auch in Benzol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_6H_4CH_3 . C_6H_5CH_2POOC_6H_4Cl$

0,1312 gr Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt 0,3222 gr CO_2 und 0,0650 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,32 %	C = 66,99 %
H = 5,04 %	H = 5,48 %

Phosphorbestimmung:
von $C_7H_7C_9H_5CH_2POOC_6H_4Cl$.

0,2638 gr Substanz gaben 0,0831 gr Magnesiumpyrophosphat.

Berechnet:	Gefunden:
P = 8,73 %	P = 8,75 %

Verseifen des p-Tolylbenzylphosphinsäure-Phenolester.

Der Ester wurde mit einem Ueberschuss frisch dargestellter, alkoholischer Kalilauge, in stark konzentrierter Lösung, 6 – 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das nach völligem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende gelbliche Oel erstarrte beim Erkalten, wurde mit wenig Wasser aufgenommen und der Lösung tropfenweise Salzsäure zugesetzt. Dabei trat ein intensiver Geruch nach Phenol auf. Die freie Säure fiel in Form gelbweisser Flocken aus. Das Phenol wurde durch überhitzten Wasserdampf abgetrieben, wobei sich die Säure in dem heissen Wasser allmählich löste, ohne jedoch selbst überzugehen. Die phenolfreie, wässrige Lösung wurde alsdann — zuletzt auf dem Wasserbade — bis zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand wurde die freie Säure durch mehr-

maliges Behandeln mit absolutem Alkohol von dem mitausgeschiedenen Chlorkalium befreit. Die noch gelbe, alkoholische Lösung wurde durch Kochen mit Tierkohle völlig entfärbt, und die Säure krystallisierte aus ihr in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 140^0-141^0 C und stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 145^0 C. Die Säure löste sich auch in Aether und Benzol.

Das Silbersalz der p-Tolylbenzylphosphinsäure, das aus dem leicht löslichen Ammoniumsalz dargestellt wurde, stellte ein rein-weisses, krystallinisches Pulver dar, das sich an der Luft schnell bräunte.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_6H_4CH_3 . C_6H_5CH_2POOH$
0,1320 gr Substanz gaben 0,3288 gr Cl_2 und 0,0760 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,29 %	C = 67,87 %
H = 6,09 %	H = 6,36 %

Auch durch Verseifen von Ester-Gemengen wurde dieselbe Säure erhalten.

Die p-Tolylbenzylphosphinsäure ist mit dem p-Tolylmethylphosphinsäure-Phenolester isomer.

III.

Ausser Halogen-Alkyl liessen sich an die von mir dargestellten p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphine auch Elemente wie Schwefel, Chlor und Brom anaddieren:

1. Addition von Schwefel an die p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphine.

Dieselbe liess sich ohne besondere Schwierigkeiten bei dem p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphin (s. u.) ausführen; gelang jedoch nicht bei den andern Estern. Sowohl das p-Tolyl-di-m. Kresol-O-phosphin (1 Mol.) als auch das p-Tolyl-di p-Chlorphenol-O-phosphin (1 Mol.) wurden mit der berechneten Menge Schwefel (1 Atom) (in Form von Schwefelblumen) im Schiessrohr erhitzt, wobei die Temperatur allmählich bis auf 190° C gesteigert wurde. Es bildete sich ein gelbes Oel, aus dem beim Erkalten nach kurzer Zeit aller Schwefel in Form feiner, gelber Nädelchen ausfiel. Derselbe hatte sich also nur mechanisch gelöst und war nicht chemisch gebunden. Beim Erhitzen über 200° C resultierte ein zäher, brauner Theer. Beim Oeffnen der Schiessröhre war alsdann ein bedeutender Druck und ein deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, was darauf schliessen liess, dass eine Zersetzung stattgefunden hatte. Versuche, den Rohrinhalt im Vakuum zu destillieren, misslangen, weil unter Gasentwicklung eine vollständige Verkohlung eintrat. Es musste daher von einer Schwefel-Addition an diese Phosphine Abstand genommen werden.

Der p-Tolylthiophosphinsäure-Phenolester.

$$p.C_6H_4CH_3(C_6H_5O)_2 \equiv P = S.$$

7,5 gr $C_7H_7P(OC_6H_5)_2$ (1 Mol.) wurden mit 0,8 gr Schwefelblumen (1 Atom) successive auf 110°, 120° bis 180° C im Schiessrohr erhitzt, ohne dass eine Reaktion eintrat. Erst nach 5—6stündigem Erhitzen auf 190° C bildete sich eine gelbbraune, ölige Flüssigkeit, aus der sich nach stundenlangem Stehen nur Spuren von nicht in Reaktion

gegangenem Schwefel ausschieden. Beim Schütteln des Rohres erstarrte der Inhalt plötzlich zu einer gelblichen Krystallmasse. Schon beim Abdrücken auf Thonplatten wurde dieselbe rein-weiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 85° C. Derselbe wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Befreien des Sulfids von Spuren noch anhaftenden Schwefels bei 87°—88° C konstant. Das Sulfid löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in kaltem Alkohol. Es krystallisiert in kleinen, weissen Nädelchen, die sich durch Licht und Luft allmählich schwach-gelb färben.

Schwefelbestimmung:
von $C_7H_7(C_6H_5O)_2PS$
0,3994 gr Substanz gaben 0,2800 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,64 %	S = 9,61 %

2. Addition von Chlor an die p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphine.

Bei der Einwirkung von trocknem Chlorgas auf die freien, nicht in Lösung befindlichen Phosphine fand unter starker Temperaturerhöhung nicht nur eine Addition, sondern eine weitere Chlorierung statt. Es wurde daher, um zu reinen Chloradditions-Produkten zu gelangen, nach einem Verfahren von Anschütz und Emery[1] gearbeitet.

Durch Ersatz der 2 Chloratome gegen ein Sauerstoffatom gelangte ich zu dem Phenol-, m. Kresol- und p-Chlorphenolester der p-Tolylphosphinsäure. Der Phenolester,

[1]) Ann. 253, 112.

sowie ein p-Kresolester der p-Tolylphosphinsäure ist schon von A. Michaelis[1] beschrieben und durch Einwirkung von 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin und 2 Mol. des entsprechenden Phenols erhalten worden.

Das p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphin-di-chlorid.

$p.C_6H_4CH_3(C_6H_5O)_2PCl_2$

5 gr $p.C_7H_7P(OC_6H_5)_2$ wurden in wenig absolutem Aether gelöst und auf die Oberfläche der gutgekühlten Lösung, unter Vermeidung des Zutritts jeglicher Feuchtigkeit, trocknes Chlorgas geleitet. Die anfangs klare Lösung wurde schon nach kurzem Einleiten milchig und trübe; schliesslich schieden sich aus dem Aether ölige Tropfen aus, die beim Schütteln des Gefässes zu nadeligen Aggregaten erstarrten. Nachdem sich ein erheblicher Bodensatz angesammelt hatte, wurde das Einleiten des Chlors unterbrochen. Sobald das Chlorid aus der Kältemischung entfernt und mit Luft in Berührung gebracht wurde, schmolz es unter Bildung starker Salzsäure-Nebel zu einem Oel zusammen. Ein Teil des noch festen Chlorids wurde daher zwei Mal mit Aether ausgespült, zur Halogenbestimmung in ein trocknes, gewogenes Stöpselglas gebracht, im Vakuumexsikkator von noch anhaftendem Aether befreit und im Schiessrohr (mit $AgNO_3$ und starker Salpetersäure) auf 200° C erhitzt.

Chlorbestimmung:
von $C_7H_7(C_6H_5O)PCl$
0,2166 gr Substanz gaben 0,1601 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,73 %	Cl = 18,28 %

[1]) Ann: 293, 262 u. 264.

Durch Zersetzung dieses Chlorids mit Wasser wurde der

p-Tolylphosphinsäure-Phenolester

$$p.\,C_6H_4CH_3PO(OC_6H_5)_2$$

erhalten. Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$p.\,C_6H_4CH_3(C_6H_5O)_2PCl_2 + H_2O =$$
$$= 2HCl + p.\,C_6H_4CH_3(C_6H_5O)_2PO$$

Beim Zusammenbringen dieser Substanz mit Wasser trat unter Aufkochen eine so stürmische Salzsäureentwicklung ein, dass später vorgezogen wurde, das noch unter Aether befindliche Chlorid durch Einspritzen einiger Tropfen Wasser zu zersetzen. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, das mehrmals mit Wasser gewaschen und wieder mit Aether aufgenommen wurde. Der aus der getrockneten, ätherischen Lösung erhaltene ölige Rückstand wurde destilliert. Bei 183° C ging eine Spur Phenol über, das von einer teilweisen Zersetzung des Esters durch Wasser herrührte. Der Hauptteil war jedoch ein über 360° C siedendes, klares Oel, das alkoholische Sublimatlösung nicht reduzierte und sich durch die Analyse als der reine p. Tolylphosphinsäure-Phenolester erwies.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_7H_7(C_6H_5O)_2PO$

0,3209 gr Substanz gaben 0,8290 gr CO_2 und 0,1600 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,57 %	C = 70,45 %
H = 5,25 %	H = 5,51 %

Phosphorbestimmung:
von $C_7H_7(C_6H_5O)_2PO$
(durch Glühen der Substanz mit Kalk im Sauerstoffstrom)
0,5162 gr Substanz gaben 0,1761 gr $Mg_2P_2O_7$.

Gefunden:	Berechnet:
P = 9,49 %	P = 9,57 %

Das p-Tolyl . di-m. Kresol-O-phosphin . dichlorid

$(p.C_6H_4CH_3)(m\,C_6H_4CH_3O)_2PCl_2$

wurde in analoger Weise erhalten aus dem p-Tolyl-di-m-Kresol-O-phosphin und Chlorgas. Es schied sich aus der gutgekühlten, absolut-ätherischen Lösung als weisse Krystallmasse aus, die durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit sofort zersetzt wurde. Unter Aether schmolz es bei gewöhnlicher Temperatur zu einem gelblichen Oel.

Eine Chlorbestimmung wurde in oben beschriebener Weise ausgeführt:

Chlorbestimmung
von $C_7H_7(C_7H_7O)_2PCl_2$
0,1405 gr Substanz gaben 0,1006 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,44 %	Cl = 17,65 %

Der p. Tolylphosphinsäure-m. Kresolester

$p.C_6H_4CH_3PO(m\,OC_6H_4CH_3)_2$

wurde aus dem entsprechenden Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erhalten. Er stellt ein über 360° C siedendes, klares Oel dar, das sich in Alkohol und Aether löst und nicht krystallinisch erstarrt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $C_6H_4CH_3(C_6H_4CH_3O)_2PO$

0,2753 gr Substanz gaben 0,7243 gr CO_2 und 0,1500 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,29 %	C = 71,73 %
H = 5,82 %	H = 6,02 %

Das p-Tolyl-di-p.Chlorphenol-O-phosphin-di-chlorid

$(p.C_6H_4CH_3)(p.C_6H_4ClO)_2PCl_2$

entsteht beim Ueberleiten von trocknem Chlorgas über die gutgekühlte, absolut-ätherische Lösung des p.Tolyl-di-m.Kresol-O-phosphins. Das Chlorid scheidet sich in weissen Nädelchen aus dem Aether ab. Es ist ebenfalls sehr unbeständig gegen Wärme und Feuchtigkeit. Eine Halogenbestimmung gab folgendes — annähernd stimmendes — Resultat:

0,6478 gr Substanz gaben 0,8150 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 31,76 %	Cl = 31,12 %

Der p-Tolylphosphinsäure-p.Chlorphenolester

$p.C_6H_4CH_3(p.C_6H_4ClO)_2PO$

wurde aus dem entsprechenden, noch unter Aether befindlichen Chlorid durch Behandeln mit Wasser dargestellt. Das aus der getrockneten, ätherischen Lösung erhaltene Oel wurde destilliert und der über 360° C übergehende Hauptteil für sich aufgefangen. Dieser stellte eine ölige, wasserklare Flüssigkeit dar, die alkoholische Sublimatlösung nicht reduzierte und sich als der reine p-Tolylphosphinsäure-

p-Chlorphenolester erwies. Derselbe wurde in der Kälte zwar dickköliger, erstarrte aber nicht krystallinisch. Er löst sich — ausser in Aether — in Benzol und Alkohol.

Chlorbestimmung
von $C_7H_7(C_6H_4ClO)_2PO$.
0,1642 gr Substanz gaben 0,1222 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,06 %	Cl = 18,36 %

3. Addition von Brom an die p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphine.

Lässt man Brom in ätherischer oder Chloroform-Lösung auf die in entsprechender Lösung befindlichen Phosphine einwirken, so findet ausser Addition, unter starker Erwärmung, auch eine Abspaltung in Form gebromter Phenolreste statt. Es wurde daher auch hier — wie schon bei der Darstellung der Chloradditionsprodukte — das Verfahren von Anschütz und Emery[1] angewandt.

Das p-Tolyl-di. Phenol-O-phosphin-di-bromid.

p. $C_6H_4CH_3(C_6H_5O)_2PBr_2$

5 gr p. $C_6H_4CH_3P(OC_6H_5)_2$ wurden in wasserfreiem, absolutem Aether in einem Erlenmeyer-Kolben gelöst. Letzterer wurde mit einem doppelt durchbohrten, mit Paraffin imprägnierten Korkstopfen versehen, durch dessen eine Oeffnung das Gaszuleitungsrohr bis fast auf die Oberfläche der ätherischen Lösung reichte, während die andere Kork-

[1]) Ann: 253, 114.

bohrung zum Einstecken eines mässig-langen Chlorcalciumrohrs — um jegliche Feuchtigkeit abzuhalten — diente. Durch einen schwachen, regelmässigen Kohlensäurestrom wurde durch Schwefelsäure getrocknetes Brom in Dampfstrom auf die Oberfläche der gutgekühlten, ätherischen Lösung geleitet. Es bildeten sich sofort gelbliche Schlüren, und nach sehr kurzer Zeit setzten sich feine, gelbliche Nädelchen besonders an der Austrittsöffnung des Gaszuleitungsrohres ab, die allmählich zu Boden fielen. Sobald eine intensivere Rotfärbung des Krystallkuchens eintrat, wurde die Einleitung unterbrochen. — Aus der Kältemischung entfernt, schmolz das Bromid unter Aether zu einem rötlichen Oel; an der Luft färbte es sich unter Bromwasserstoffentwicklung sofort braunrot.

Ein Teil des noch festen, unter Aether befindlichen Bromides wurde, zur Entfernung von überschüssigem Brom, mehrmals rasch mit Aether abgespült, in ein trockenes, gewogenes Stöpselglas gebracht, im Vakuumexsikkator vom überschüssigen Aether befreit und zur Halogenbestimmung in ein Rohr (mit $AgNO_3$ und starker Salpetersäure) eingeschlossen, das 12 Stunden auf 180° C erhitzt wurde.

Brombestimmung.

0,9109 gr Substanz gaben 0,7200 gr Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Br: = 34,18 %	Br: = 33,62 %

Das p-Tolyl-di-Phenol-O-phosphin-dibromid ist ein nur in der Kälte beständiger, durch Wärme und Feuchtigkeit äusserst leicht zersetzlicher Körper.

Das p-Tolyl-di-m-Kresol-O-phosphin-di-bromid

$p.C_6H_4CH_3(m\,C_6H_4CH_3O)_2PBr_2$

wurde in analoger Weise, wie das oben beschriebene Bromid, erhalten. Es schied sich in Form gelbweisser

Flocken aus der gutgekühlten, absolut-ätherischen Lösung ab. Es ist äusserst unbeständig gegen Wärme und zersetzt sich ungemein leicht mit Feuchtigkeit. In absolutem Aether ist es nur sehr schwer löslich. Eine in oben beschriebener Weise ausgeführte Analyse gab auf die Formel ziemlich gut stimmende Resultate.

Brombestimmung:
von $C_7H_7(C_7H_7O)_2PBr_2$
0,2778 gr Substanz gaben 0,2065 gr Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 32,25 %	Br = 31,60 %

Das p-Tolyl-di-p.Chlorphenol-O-phosphin-dibromid

$(p.C_6H_4CH_3)(p.C_6H_4ClO)_2PBr_2$

schied sich bei der Einwirkung von trocknem Bromdampf auf die gutgekühlte, absolut-ätherische Lösung des p-Tolyl-di-p-Chlorphenol-O-phosphins in Form gelblich-weisser Nädelchen aus. Auch dieses Bromid ist äusserst unbeständig gegen Wärme und Feuchtigkeit und löst sich nur sehr schwer in absolutem Aether.

Chlor- + Brombestimmung:
von $C_7H_7(p.C_6H_4ClO)_2PBr_2$
0,6200 gr Substanz gaben 0,7621 gr (AgCl + AgBr).

Berechnet:	Gefunden:
(Br + Cl) = 43,09 %	(Br + Cl) = 43,67 %

Alle drei Dibromide gingen, analog den Chloradditionsprodukten, allmählich beim Liegen an feuchter Luft, dagegen unter heftiger Reaktion und Bromwasserstoffentwicklung beim Behandeln mit Wasser in die entsprechenden Phenolester der p-Tolylphosphinsäure (s. o.) über.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Grossherzogl. Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, meinem hochverehrten Lehrer, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für die mir zu jeder Zeit und in liebenswürdigster Weise von ihm gewordene Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.